

1 / 1 WPAT - ©Thomson Derwent

Accession Nbr :

1985-006894 [02]

Sec. Acc. CPI :

C1985-002849

Title :

Di- and polyethylene-poly:amine prepn. - by aminating mono:ethanolamine at hydrogenation catalyst and dividing total catalyst amt. in pre-reaction and main-reaction zone

Derwent Classes :

E16

Patent Assignee :

(VELW) VEB LEUNA-WERKE ULBRICHT W

Inventor(s) :

RAACK H; SARTOSCH IM; VOIGT D; WERNER W

Nbr of Patents :

1

Nbr of Countries :

1

Patent Number :

 DD-213206 A 19840905 DW1985-02 11p *

AP: 1983DD-0247300 19830118

Priority Details :

1983DD-0247300 19830118

IPC s :

C07C-085/06 C07C-087/16

Abstract :

DD-213206 A

In the prepn. of di- and polyethylene-polyamines by reacting monoethanolamine with NH₃ at increased temp. and pressure at a hydrogenation catalyst, the main catalytic amination zone is preceded by a pre-reaction zone contg. a fraction of the amt. of esp. the same type of hydrogenation catalyst of the main reaction zone. The pre-reaction zone is situated separately but is connected with the main reaction-zone by the shortest path.

USE/ADVANTAGE - The process is used esp. for preparing ethylene diamine and diethylene triamine. Changes in the activity and selectivity of the amination catalyst by Fe-deposition are prevented. (0/0)

Manual Codes :

CPI: E10-B01E N02-B N02-C N02-D01

Update Basic :

1985-02

BEST AVAILABLE COPY

(19) DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäße § 17 Absatz 1 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

213 206

Int.Cl.³

3(51)

C 07 C 87/16

C 07 C 87/20

C 07 C 85/06

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 C/ 2473 008

(22) 18.01.83

(44) 05.09.84

(71) VEB LEUNA-WERKE "WALTER ULBRICHT", LEUNA, DD

(72) VOIGT, DIETRICH, DR. DIPL.-CHEM.; BARTOSCH, IMRICH, DIPL.-ING.; HAACK, HORST, DR. DIPL.-CHEM.;
DECKERT, HANS-CHRISTOPH, DD;
WERNER, WILFRIED, DD;

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG DI- UND POLYETHYLENPOLYAMINEN

(57) Verfahren zur Herstellung von Di- und Polyethylenpolyaminen durch Aminierung von Monoethanol an einem Hydrierkatalysator, wobei die Gesamtkatalysatormenge auf einer Vor- und Hauptreaktionszone aufgeteilt ist. Die 5–35% der Hauptreaktionszone umfassende Vorreaktionszone dient der Eisenabscheidung aus den Einsatzprodukten der Aminierung und verhindert damit eine Aktivitäts- und Selektivitätsänderung des Aminierungskatalysators durch Eisenablagerungen.

VEB Leuna-Werke
"Walter Ulbricht"

Leuna,

LP 8297

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von Di- und Polyethylenpolyaminen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Di- und Polyethylenpolyaminen, insbesondere von Ethylen-diamin (EDA) und Diethylentriamin, durch Umsetzung von Monoethanolamin (MEA) mit Ammoniak an einem Hydrierkatalysator.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Umsetzung von Alkoholen, also auch Aminoalkoholen mit Ammoniak zu Aminen erfordert einen Hydrierkatalysator,

der für eine technische Nutzung der Aminierungsreaktion im kontinuierlichen Betrieb über eine nahezu gleichbleibende Aktivität und Selektivität verfügen muß. Die technisch nutzbare Lebensdauer solcher Aminierungskatalysatoren wurde mit 2.000-3.000 Betriebsstunden (P.M. Kohn, Chem. Engng. 85, 90 (1978); DE-AS 1 172 268) angegeben.

Es ist bekannt, durch die Wahl der Katalysatorbelastung und/oder die Zusammensetzung der aktiven Komponenten auf die Lebensdauer der Aminierungskatalysatoren Einfluß zu nehmen. So sind nur Belastungen von $\leq 0,1$ v/vh (DE-AS 1 172 268) möglich, um die oben genannten Betriebszeiten zu realisieren. Auch mit einer Vielzahl von hydrieraktiven Komponenten, wie Zusätze von Silber-, Chrom-, Mangan- und Zinkoxid sowie von Heteropolysäuren zu den überwiegend verwendeten, die Aminierung bewirkenden Kupfer, Kobalt und/oder Nickel, kann keine Verbesserung des Aktivitäts-Zeit-Verhaltens der Katalysatoren erreicht werden (DE-OS 1 543 377, DE-OS 1 950 604, DE-OS 1 953 263). Die geringen Katalysatorbelastungen zwingen für die technische Ausführung der Aminierung dazu, sehr groß dimensionierte Reaktoren zu verwenden, die bei den möglichen 2 000 Betriebsstunden sogar doppelt vorhanden sein müssen, um einen praktisch kontinuierlichen Betrieb zu gewährleisten. Die Vielzahl von hydrieraktiven Komponenten belastet die Ökonomie der Katalysatorherstellung wesentlich, ohne daß eine Verlängerung ihrer Standzeit erreicht wird.

Da eine Ursache für die Veränderung der Aktivität von Aminierungskatalysatoren die Ablagerung von in dem Reaktionsgemisch durch Korrosion in Rohrleitungen und Behältern sowie Wärmetauschern gelösten Eisen (vgl. EP-PS 036 152) ist, wurden für die Umsetzung von Alkoholen mit Ammoniak auch bereits Katalysatoren herangezogen, die neben den üblichen hydrieraktiven Elementen darüber hinaus

Eisen bzw. Eisenoxid enthielten (DE-OS 1 667 193). Aber auch mit diesen Katalysatoren wurden nur geringe Betriebszeiten erreicht, wobei, um eine konstante Aktivität über wenigstens 350 h aufrecht zu erhalten, neben einer geringen Belastung sehr hohe Drücke von mindestens 30 MPa (US-PS 3 766 184) erforderlich waren. Weiterhin war mit solchen Fe-haltigen Katalysatoren nur ein geringer MEA-Umsatz, selbst bei diskontinuierlicher Arbeitsweise und hohen Reaktionstemperaturen möglich (US-PS 4 152 353). Auch mit den Fe-haltigen Aminierungskatalysatoren bleibt das Problem des schnellen Aktivitätsabfalls der Hydrierkatalysatoren bei der Aminierung von MEA bestehen, wobei darüber hinaus niedrige Umsätze zu energieaufwendigen Substanzkreisläufen zwingen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, für die Aminierung von Alkoholen, insbesondere MEA eine solche Arbeitsweise anzugeben, die bei der kontinuierlichen Ausführung der Reaktion eine technisch realisierbare und ökonomisch vorteilhafte Betriebsdauer von Aminierungskatalysatoren ohne oder mit nur geringer Veränderung der Selektivität und besonders der Aktivität zu erreichen gestattet.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es bestand somit die Aufgabe, für die Ausführung der Aminierungsreaktion mit einfachen Hydrierkatalysatoren eine solche Anordnung und Betriebsweise des Katalysators vorzunehmen, daß durch Eisenablagerungen und andere Nebenreaktionen bei der Aminierung keine Schädigung der Aktivität und Selektivität des Katalysators eintritt.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Herstellung von Di- und Polyethylenpolyaminen durch die Umsetzung von MEA

mit Ammoniak bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck an einem Hydrierkatalysator erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß der die Aminierung bewirkenden Katalysatorzone (Hauptreaktionszone) eine Vorreaktionszone mit einem Bruchteil der Menge, aber vorzugsweise der gleichen Art des Hydrierkatalysators der Aminierungszone vorgeschaltet wird, wobei vorzugsweise die Vorreaktionszone separat, aber auf kürzestem Wege mit der Hauptreaktionszone verbunden angeordnet ist.

Die Vorreaktionszone enthält bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zweckmäßigerweise denselben Hydrierkatalysator wie die Hauptreaktionszone, jedoch ist es nicht ausgeschlossen für beide Aufgabenstellungen unterschiedliche Katalysatoren zu verwenden. Die Konfektionierung des Katalysators ist ohne Einfluß auf das Verfahren, aber vorteilhaft werden Tränkkatalysatoren in Strangform benutzt.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren beträgt die Menge des zur Fe-Abscheidung verwendeten Hydrierkatalysators in der Vorreaktionszone, bezogen auf das Katalysatorvolumen in der Hauptreaktionszone, 5-35, vorzugsweise 10-25, Ma.-%. Die Aufnahmefähigkeit des Hydrierkatalysators beträgt bis zu 20 Ma.-% Fe-Abscheidungen.

Die Vorreaktionszone zur Fe-Abscheidung sollte nach dem erfindungsgemäßen Verfahren in einem vom Aminierungsreaktor getrennten Reaktor angeordnet werden, die Verbindung zwischen beiden sollte aber so kurz wie technisch realisierbar gestaltet werden, um eine erneute Fe-Aufnahme durch das zur Aminierung eingesetzte Produktgemisch gering zu halten. Zweckmäßigerweise sollte der Vorreaktor doppelt vorhanden sein und beide durch einfaches Öffnen bzw. Schließen von Ventilen dem Aminierungsreaktor vorgeschaltet werden können, so daß auch bei durch Er-

erschöpfung der Fe-Aufnahmekapazität des im Vorreaktor angeordneten Hydrierkatalysators notwendigen Katalysatorwechsels die Aminierung weitergeführt werden kann. Es empfiehlt sich, die Fe-Aufnahmefähigkeit der Vorreaktionszone nicht bis zum Maximum zu nutzen, weil sonst bereits Fe bis zur Hauptreaktionszone gelangt. Zweckmäßigerweise werden nur 30 - 75 % der maximal möglichen Fe-Aufnahmemöglichkeit genutzt. Nach ca. 2 000 h Betriebsdauer sollte von dem einen Vorreaktor auf den anderen umgeschaltet werden.

Für die Abscheidung des Fe wird nach dem erfindungsgemäßen Verfahren das gesamte aus dem Aminoalkohol, NH_3 , H_2 und gegebenenfalls Wasser und anderen Aminen, wie beispielsweise EDA und Piperazin bestehende Gemisch nach dem Aufheizen auf die gewünschte Reaktionstemperatur über den Vorreaktor geleitet. Die neben der Fe-Abscheidung bereits eintretende geringe Aminierung in der Vorreaktionszone stört die Fe-Entfernung aus dem Reaktionsgemisch nicht. Aus energetischen Gründen wird die Vorreaktionszone auf derselben Temperatur wie die Hauptreaktionszone gehalten. Entsprechend den Bedingungen der Aminierung hat sich ein Temperaturbereich von 400 bis 515 K, vorzugsweise 440 bis 480 K bewährt.

Der Druck für die Aminierung und damit auch für die Fe-Abscheidung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren muß mindestens so hoch gewählt werden, daß bei der angewandten Temperatur eine flüssige Phase vorliegt, er kann 2 bis 30 MPa, vorzugsweise 4 - 14 MPa betragen.

Für die Wirksamkeit der Fe-Abscheidung in der Vorreaktionszone ist es ohne Einfluß, ob das Aminierungsprodukt die Vorreaktionszone von unten nach oben (Sumpfphase) oder von oben nach unten (Rieselphase) durchströmt. Weiterhin ist es nach dem erfindungsgemäßen Verfahren für die Fe-Abscheidung ohne Bedeutung, ob die Aminierung mit reinem MEA oder

seinen Gemischen mit Wasser, EDA und/oder Piperazin gearbeitet wird.

Die Belastung des Aminierungskatalysators kann, bezogen auf den zu aminierenden Alkohol und das Volumen des Katalysators in der Hauptreaktionszone, bis zu 2,0 v/vh betragen, entsprechend dem Verhältnis des Katalysatorvolumens in der Vor- und Hauptreaktionszone beträgt die Belastung der Vorreaktionszone dann ein Mehrfaches dieses Wertes. Vorzugsweise werden Belastungen der Hauptreaktionszone von 0,75 - 1,25 v/vh angewendet. Die dabei erreichten Umsätze des zu aminierenden Alkohols betragen 90 bis 60 %.

Als Katalysatoren für die Vor- und Hauptreaktionszone können alle für die Aminierung von Alkoholen, insbesondere Aminoalkoholen, geeigneten verwendet werden, jedoch sollten vorzugsweise solche herangezogen werden, die MEA in hoher Selektivität in EDA und DETA überführen. Durch das Fernhalten des Eisens von der Hauptreaktionszone wird deren Selektivität praktisch nicht verändert.

Durch die erfindungsgemäße Art der Fe-Entfernung ist es möglich, die technischen Einrichtungen zur Aminierung von Alkoholen aus normalen Stahl zu erstellen, wobei nur für die Hauptreaktionszone und ihre Verbindung mit der Vorreaktionszone ein gegenüber Korrosion durch die Amine weitestgehend beständiger Werkstoff, beispielsweise ein Ni-armer Edelstahl verwendet werden sollte.

Ausführungsbeispiele

Die Aminierungsreaktion wurde kontinuierlich in einem senkrecht angeordneten Hochdruckreaktionsrohr (\varnothing 28 mm, l = 1500 mm) durchgeführt, in das die Reaktionspartner über einen mit Dampf beheizten Wärmetauscher und die

ebenfalls in einem Hochdruckreaktionsrohr ($\varnothing = 28$ mm, $l = 400$ mm) angeordneten Vorreaktionszone entweder von unten (Sumpfphase) oder von oben (Rieselphase) ein Gleichstrom eingebracht wurden. In den Reaktionsrohren waren einmal als Hauptreaktionszone und zum anderen als Vorreaktionszone der Aminierungskatalysator (20 Ma.-% CoO , 5 Ma.-% NiO und 4 Ma.-% CuO auf Al_2O_3) angeordnet, der Rest des Volumens der Reaktionsrohre war nach oben und unten gleichmäßig mit Porzellansattelkörpern ($\varnothing 2 - 3$ mm) ausgefüllt. Das Hochdruckreaktionsrohr für die Vorreaktionszone war zweimal vorhanden und beide waren mit dem Hochdruckreaktionsrohr mit der Hauptreaktionszone über Formstücke und Absperrventile (Nennweite 10 mm) auf kürzesten Wege so verbunden, daß beide Vorreaktoren unabhängig voneinander mit dem Hauptreaktor betrieben werden können.

Die Reaktionsrohre wurden mit einem Ölkreislauf beheizt bzw., falls erforderlich, gekühlt, um Reaktionswärme abzuführen. Die Temperaturmessung in den Reaktionsrohren erfolgte mit in einer zentral angeordneten Kapillare ($\varnothing 4$ mm) gleichmäßig über die Länge der Reaktionsrohre verteilte Thermoelemente. Maßgebend für die Reaktionsführung war die in der Mitte der Katalysatorzonen gemessene Temperatur.

Die Einsatzprodukte werden gemeinsam in einem Vorheizer auf die Reaktionstemperatur erwärmt.

Die Vorreaktionszone wurde nach jeweils 2 000 Betriebsstunden gewechselt und der Aminierungsversuch über insgesamt 8 000 h geführt.

Die Ergebnisse der einzelnen Ausführungsbeispiele einschließlich der von 2 Vergleichsbeispielen enthält die Tabelle 1.

Tabelle 1

Beispiel	1	2	3	4	5
				zum Vergleich	
Katalysatorverteilung					
A Hauptreaktionszone	1	0,60	0,60	0,60	0,60
B Vorreaktionszone	1	0,12	0,12	0,08	-
Verhältnis B/A in %	%	30	20	13	-
Reaktionsbedingungen					
Temperatur K	A	463	463	463	463
	B	463	463	463	463
Druck MPa		14	14	14	14
Arbeitsweise 1)		R	S	R	R
Belastung					
MEA ²⁾	1/ h	0,61	0,65	0,41	0,54
	v/vh	0,97	0,98	0,65	0,80
NH ₃ fl.	1/ h	1,32	1,35	1,25	1,10
H ₂	Nl/h	105	120	95	105
Ergebnis					
Fe-Gehalt-Katalysator					
Ma.-% frisch		6,4x10 ⁻²	6,4x10 ⁻²	9,0x10 ⁻²	9,0x10 ⁻²
					6,4x10 ⁻²
Vorreaktor nach					
2 000 h		2,95	11,80	5,36	-
4 000 h		3,32	9,73	5,34	-
6 000 h		4,72	10,04	4,78	-
8 000 h		3,41	8,34	5,68	-
Hauptreaktionszone					
Fe-Gehalt		0,96	1,21	0,42	5,29
nach Stunden		8000	8000	8000	3150
				3150	1900

	1	2	3	4	5
MEA-Umsatz nach %					
2 000 h	68	89	81	49	29
4 000 h	67	84	78	nach	nach
6 000 h	65	75	74	3150 h	1900 h
8 000 h	61	72	68		

Selektivität zu EDA

Mol.-%

Beginn	43	34	30	43	26
nach 8 000 h	38	32	39	38	14

1) R = Rieselfphase, S = Sumpffphase

2) MEA mit Ma.-%

	H ₂ O	EDA	DEDA
Beispiel 1	5	-	-
2	5	4	2
3	5	-	-
4	5	-	-
5	5	6	-

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von Di- und Polyethylenpolyaminen durch Umsetzung von Monoethanolamin mit Ammoniak bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck an einem Hydrierkatalysator, dadurch gekennzeichnet, daß der die Aminierung bewirkenden Katalysatorzone (Hauptreaktionszone) eine Vorreaktionszone mit einem Bruchteil der Menge, vorzugsweise aber der gleichen Art des Hydrierkatalysators der Hauptreaktionszone vorgeschaltet wird, wobei vorzugsweise die Vorreaktionszone separat, aber auf kürzestem Wege mit der Hauptreaktionszone verbunden angeordnet ist.
2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des in der Vorreaktionszone angeordneten Katalysators, bezogen auf die Katalysatormenge in der Hauptreaktionszone 5 - 35 Ma.-%, vorzugsweise 10 - 25 Ma.-%, beträgt.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß zwei Vorreaktionszonen vorhanden sind, die abwechselnd mit der Hauptreaktionszone bis zur Ausschöpfung des Fe-Aufnahmevermögens der Vorreaktionszone bis zu einem Umfang von 30 - 75 %, vorzugsweise von 50 - 60 %, betrieben werden.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.